

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-41433

(43) 公開日 平成6年(1994)2月15日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R V	8319-4 J		
C 0 8 J 3/28	C F H	9268-4 F		
C 0 8 K 5/55				

審査請求 有 請求項の数9 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-86938	(71) 出願人	390023135 ローヌ-プーラン・シミ RHONE-POULENC CHIMI E フランス国92408クールブボワ、ケ・ポー ル・ドゥーメ、25
(22) 出願日	平成5年(1993)3月23日	(72) 発明者	ジャック・カベザン フランス国ビルールパンヌ、アレ・マルセ ル・アシャール、4
(31) 優先権主張番号	9 2 - 0 3 4 4 1	(72) 発明者	クリスティアン・ブリウー フランス国ビルールパンヌ、リュ・ファイ ユバン、18
(32) 優先日	1992年3月23日	(74) 代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名)
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

(54) 【発明の名称】 架橋性官能基を含有するポリオルガノシロキサンを基とする組成物及び抗付着性コーティングの製造のためのその使用

(57) 【要約】

【目的】 抗付着性コーティングを製造するのに有用な、カチオン架橋性官能基を含有するポリオルガノシロキサンを基とする組成物を提供すること。

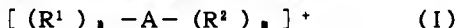
【構成】 本発明は、カチオン架橋性ポリオルガノシロキサンと、有効量の「Chemical & Engineering News」第63巻、第5号、第26頁(1985年2月4日発行)に記載の周期分類の第15群～第17群から選択される元素のオニウム硼酸塩とを基とする組成物に関し、この硼酸塩は、アニオン硼酸塩部分が式 [B X<sub>n</sub> R<sub>3-n</sub>]<sup>-</sup> を有することを特徴とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン架橋性ポリオルガノシロキサンと、有効量の周期分類〔「Chemical & Engineering News」第63巻、第5号、第26頁（1985年2月4日発行）〕の第15群～第17群から選択される元素のオニウム硫酸塩とを基とする組成物であって、

前記オニウム硫酸塩のカチオン部分が(1)次式I



(式中、

AはI、S、Se、P、N等のような第15群～第17群から選択される元素を表わし、

R<sup>1</sup>はC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>の複素環式又は炭素環式アリール基を表わし、該複素環式基は複素原子として窒素、硫黄等を含有することができ、

R<sup>2</sup>はR<sup>1</sup>又はC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>の直鎖状若しくは分枝鎖状アルケニル若しくはアルキル基を表わし、

これらR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>基はC<sub>1</sub>～C<sub>28</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>28</sub>アルキル、ニトロ、クロル、ブロム、シアノ、カルボキシル、メルカプト基等で置換されていてもよく、

nは1～v+1の範囲の整数であり、ここでvは元素Aの原子価であり、

mは0～v-1の範囲の整数であり、ここでnとmとの合計n+mはv+1である)のオニウム塩及び(2)国際公開第WO-90/11303号に記載のオキシソチオクロマニウム塩、特に2-エチル-4-オキシソチオクロマニウム又は2-ドデシル-4-オキシソチオクロマニウムスルホニウム塩から選択されること；並びにアニオン性硫酸塩部分が次式：



(式中、

a及びbは0～4の範囲の整数であり、ここでaとbとの合計a+bは4であり、

記号Xは、

・aが0～3である場合にはハロゲン原子（塩素又は弗素）を表わし、また、

・aが0～2である場合にはOH官能基を表わすこともでき、

記号Rは同一であっても異なってもよく、

・CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、CN等のような少なくとも1個の電子吸引基で置換されたフェニル基若しくは少なくとも2個のハロゲン原子（特に弗素）で置換されたフェニル基又は

・少なくとも1個の電子吸引基若しくは元素、特にハロゲン原子（より特定のには弗素）、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、CN等で置換されていてもよいビフェニル、ナフチル等のような少なくとも2個の芳香環を含有するアリール基を表わす）を有することを特徴とする、前記組成物。

【請求項2】 アニオン性硫酸塩部分が[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、[C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>又は[B

2

(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>であることを特徴とする請求項1記載の組成物。

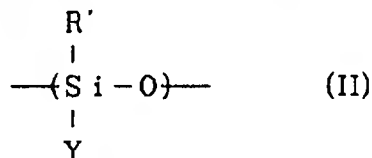
【請求項3】 カチオン性オニウム部分が[(Φ)<sub>2</sub>I]<sup>+</sup>、[C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>-O-Φ-I-Φ]<sup>+</sup>、[C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-Φ-I-Φ]<sup>+</sup>、[(C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>-O-Φ)<sub>2</sub>I]<sup>+</sup>、[(Φ)<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>、[(Φ)<sub>2</sub>-S-Φ-O-C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>、[Φ-S-Φ-S-(Φ)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>又は[(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-Φ)<sub>2</sub>I]<sup>+</sup>であることを特徴とする請求項1又は2記載の硫酸塩。

【請求項4】 オニウム硫酸塩が[(Φ)<sub>2</sub>I]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-Φ-I-Φ]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[(C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>-O-Φ)<sub>2</sub>I]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[(C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>-O-Φ-I-Φ)<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[(Φ)<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[(Φ)<sub>2</sub>-S-Φ-O-C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>又は[(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-Φ)<sub>2</sub>I]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 オルガノポリシロキサンがエポキシ、ビニルエーテル等のタイプの官能基を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 ポリオルガノシロキサンが・線状若しくは実質的に線状であって次式(II)：

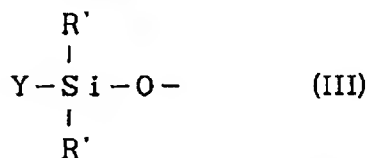
【化1】



30

の単位から成り且つ末端が次式(III)：

【化2】



の単位であるか、又は・前記式(II)の単位から成る環状であるか〔これら式中、

記号R'は同一であっても異なってもよく、置換されていてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖状若しくは分枝鎖状アルキル（例えば3,3,3-トリフルオロプロピル）基、C<sub>6</sub>～C<sub>8</sub>シクロアルキル基、アリール（特にフェニル）基、置換アリール（例えばジクロルフェニル）基等であり、ここでR'基の少なくとも60モル%はメチル基であり、

記号Yは同一であっても異なってもよく、R'基を表わすか又はエポキシ官能基、ビニルオキシ官能基等のようなカチオン架橋性の官能性有機基を表わすかであ

3

り、前記エポキシド、ビニルエーテル等の官能基は2～20個の炭素原子を有する二価基を介してシリコン鎖の原子に結合し、

記号Yの少なくとも1個はカチオン架橋性の官能性有機基、好ましくはポリマー1モル当たり1～20個の官能性有機基を表わす}のいずれかである請求項5記載の組成物。

【請求項7】 ポリオルガノシロキサンが25℃において約10～10000mm<sup>2</sup>/sの粘度を示す請求項6記載の組成物。

【請求項8】 物品をそれが通常付着する表面に対して非付着性にする方法であって、請求項1～7のいずれかに記載の組成物を該物品のコーティングすべき表面1m<sup>2</sup>当たり0.1～5g塗布し、該組成物を光化学的手段によるか又は電子ビーム下で架橋させることを特徴とする、前記方法。

【請求項9】 架橋操作を約200～400nmの波長の紫外線照射によって実施する、請求項8記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、カチオン架橋性官能基を含有するポリオルガノシロキサンを基とする組成物、抗付着性コーティングを製造するためのその使用及び固形支持体の少なくとも1つの表面が光化学的活性化によるか又は電子ビーム下で架橋させた官能性ポリオルガノシロキサンでコーティングされたことによって抗付着性にされて成る物品に関する。

【0002】

【従来の技術】 官能基（エポキシ、ビニルエーテル等のタイプの官能基）を含有するポリオルガノシロキサンを基とし且つカチオン架橋開始剤としてオニウム塩を添加された組成物を抗付着性コーティングの製造に使用することは公知である（米国特許第4450360号、同第4576999号及び同第4640967号の各明細書）。

【0003】 オニウム塩のアニオンがSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>である場合に最良の結果が得られるということが確認されている。しかしながら、このタイプのアニオンを含有する開始剤には毒性の危険がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本出願人は、官能基を含有するポリオルガノシロキサンを基とする新規の組成物であって、この組成物中に存在させるカチオン開始剤としてのオニウム塩がSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>の求核性に近い求核性を有するアニオンを含有し且つSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>に関する欠点を持たない前記組成物を見出した。

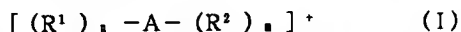
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の組成物は、カチオン架橋性ポリオルガノシロキサンと、触媒として有効量の「Chemical & Engineering News」第63巻、第5

4

号、第26頁（1985年2月4日発行）に従う周期分類の第15群～第17群から選択される元素のオニウム硼酸塩とを基とし、この組成物は、(A) オニウム硼酸塩のカチオン部分が

(1) 次式I



(式中、AはI、S、Se、P、N等のような第15群～第17群から選択される元素を表わし、R<sup>1</sup>はC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>の複素環式又は炭素環式アリール基を表わし、該複素環式基は複素原子として窒素、硫黄等を含有することができ、R<sup>2</sup>はR<sup>1</sup>又はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の直鎖状若しくは分枝鎖状アルケニル若しくはアルキル基を表わし、これらR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>基はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、ニトロ、クロル、ブロム、シアノ、カルボキシル、メルカプト基等で置換されていてもよく、nは1～v+1の範囲の整数であり、ここでvは元素Aの原子価であり、mは0～v-1の範囲の整数であり、ここでnとmとの合計n+mはv+1である)のオニウム塩及び

(2) 国際公開第WO-90/11303号に記載のオキソイソチオクロマニウム塩、特に2-エチル-4-オキソイソチオクロマニウム又は2-ードデシル-4-オキソイソチオクロマニウムスルホニウム塩から選択されること；並びに(B) オニウム硼酸塩のアニオン性硼酸塩部分が次式：



{式中、a及びbは0～4の範囲の整数であり、ここでaとbとの合計a+bは4であり、記号Xは、

・aが0～3である場合にはハロゲン原子（塩素又は弗素）を表わし、また、

・aが0～2である場合にはOH官能基を表わすこともでき、記号Rは同一であっても異なってもよく、

・CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、CN等のような少なくとも1個の電子吸引基で置換されたフェニル基若しくは少なくとも2個のハロゲン原子（特に弗素）で置換されたフェニル基又は

・少なくとも1個の元素若しくは電子吸引基、特にハロゲン原子（より特定的には弗素）、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、CN等で置換されていてもよいピフェニル、ナフチル等のような少なくとも2個の芳香環を含有するアリール基を表わす}を有することを特徴とする。

【0006】 硼酸塩アニオンの例としては、[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>及び[B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>を挙げることができる。

【0007】 式Iのオニウム塩は多くの文献に記載されており、特に米国特許第4026705号、同第4032673号、同第4069056号、同第4136102号及び同第4173476号の各明細書等に記載されている。

【0008】 カチオンとしては、特に次のものを挙げる

5

ことができる:  $[(\Phi)_2 I]^+$ 、 $[C_8H_{17}-O-\Phi-I-\Phi]^+$ 、 $[C_{12}H_{25}-\Phi-I-\Phi]^+$ 、 $[(C_8H_{17}-O-\Phi)_2 I]^+$ 、 $[(\Phi)_3 S]^+$ 、 $[(\Phi)_2-S-\Phi-O-C_8H_{17}]^+$ 、 $[\Phi-S-\Phi-S-(\Phi)_2]^+$  及び  $[(C_{12}H_{25}-\Phi)_2 I]^+$ 。

【0009】オニウム硼酸塩の例としては、次のものを挙げる事ができる:  $[(\Phi)_2 I]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ 、 $[C_{12}H_{25}-\Phi-I-\Phi]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ 、 $[(C_8H_{17}-O-\Phi)_2 I]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ 、 $[(C_8H_{17})-O-\Phi-I-\Phi]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ 、 $[(\Phi)_3 S]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ 、 $[(\Phi)_2-S-\Phi-O-C_8H_{17}]^+ [B(C_6H_4CF_3)_4]^-$  及び  $[(C_{12}H_{25}-\Phi)_2 I]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ 。

【0010】本発明の主題を構成するオニウム硼酸塩は、カチオン部分の塩、特にハロゲン化物(塩化物、沃化物)とアニオン部分のアルカリ金属塩(ナトリウム、リチウム又はカリウム塩)との交換反応によって製造することができる。操作条件(各反応成分の量、溶媒の選択、期間、温度、攪拌等)は当業者が知る範囲内である。これらは、所望の開始剤塩を、固体状の場合には形成した沈殿のろ過によって、オイル状の場合には好適な溶媒を用いた抽出によって回収することを可能にしなければならない。

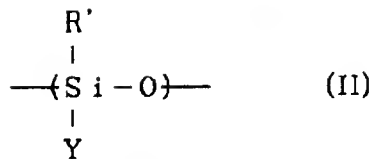
【0011】アニオン部分のアルカリ金属塩は、既知の方法で、ハロ硼酸塩化合物と所望の炭化水素基を有する有機金属化合物(マグネシウム、リチウム、銅等の化合物)との間の化学量論的量の交換反応及び必要に応じて続いてのアルカリ金属ハロゲン化物の水溶液を用いた加水分解によって製造することができる。この種の合成は、例えば「Journal of Organometallic Chemistry」第178巻、第1~4頁(1979年)、「Journal of the American Chemical Society」第82巻(1960年)、第5298頁、「Analytica Chimica Acta」第44巻(1969年)、第175~183頁、米国特許第4139681号明細書、ドイツ国特許第2901367号明細書、「Zhurnal Organicheskoi Khimii」第25巻、第5号、第1099~1102頁(1989年5月)に記載されている。

【0012】本発明の組成物に含まれるカチオン架橋性ポリオルガノシロキサンは、エポキシ、ビニルエーテル等のタイプの官能基を有する。このポリオルガノシロキサンは、

・線状若しくは実質的に線状であって次式(II):

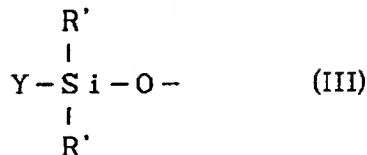
【化3】

6



の単位から成り且つ末端が次式(III):

【化4】



の単位であるか、又は

・前記式(II)の単位から成る環状であるか〔これら式中、記号 $R'$ は同一であっても異なってもよく、置換されていてもよい $C_1 \sim C_8$ の直鎖状若しくは分枝鎖状アルキル(例えば3,3,3-トリフルオルプロピル)基、 $C_6 \sim C_8$ シクロアルキル基、アリール(特にフェニル)基、置換アリール(例えばジクロルフェニル)基等であり、ここで $R'$ 基の少なくとも60モル%はメチル基であり、記号 $Y$ は同一であっても異なってもよく、 $R'$ 基を表わすか又はエポキシ官能基、ビニルオキシ官能基等のようなカチオン架橋性の官能性有機基を表わすかであり、前記エポキシド、ビニルエーテル等の官能基は2~20個の炭素原子を有する二価基を介してシリコン鎖の原子に結合し、記号 $Y$ の少なくとも1個はカチオン架橋性の官能性有機基、好ましくはポリマー1モル当たり1~20個の官能性有機基を表わす〕のいずれかである。

【0013】エポキシ官能性又はビニルオキシ官能性ポリオルガノシロキサンは、特にドイツ国特許第4009889号、ヨーロッパ特許公開第396130号、同第355381号、同第105341号、フランス国特許第2110115号、同第2526800号の各明細書に記載されている。

【0014】エポキシ官能性ポリオルガノシロキサンは、 $Si-H$ 単位を含有するオイルと4-ビニルシクロヘキセンオキシド、アリルグリシジルエーテル等のようなエポキシ官能性化合物との間のヒドロシリル化反応によって製造することができる。ビニルオキシ官能性ポリオルガノシロキサンは、 $Si-H$ 単位を含有するオイルとアリルビニルエーテル、アリルビニルオキシエトキシベンゼン等のようなビニルオキシ官能性化合物との間のヒドロシリル化反応によって製造することができる。

【0015】エポキシ官能性又はビニルオキシ官能性ポリオルガノシロキサンは一般的に、25℃において10~10000mm<sup>2</sup>/s、好ましくは100~600mm<sup>2</sup>/sの粘度を示す流体の形で提供される。

7

【0016】本発明においてオニウム硫酸塩の触媒として有効量とは、架橋を開始させるのに充分な量を意味する。この量は一般的には、架橋性ポリオルガノシロキサン100重量部を光化学的に架橋させるためには、0.01~20重量部の範囲、大抵の場合0.1~8重量部の範囲である。

【0017】本発明に従う組成物にはさらに、付着性調節剤（ビニル、エポキシ、ビニルエーテル、アルコール等の官能基を有する線状シリコンポリマー又は樹脂）、顔料、光増感剤、殺菌、殺細菌及び抗微生物剤、腐蝕防止剤等のような他の成分を含有させることができる。

【0018】本発明に従う組成物は、そのまま又は有機溶媒中の溶液状で用いることができる。この組成物は、セルロース材料、フィルム及びペイントに対する抗付着性コーティング、電気及び電子部品の封入、織物用コーティング並びに光学繊維の外装の分野において有用である。この組成物は、そのままで金属シート、ガラス、プラスチック又は紙のような材料を通常それらが付着する他の材料に対して非付着性にするために用いる場合に特に有利である。この組成物は、25℃において5000mPa・s以下、好ましくは25℃において4000mPa・s以下の粘度を有するのが有利である。

【0019】従って、本発明は、物品（例えばシート）をそれが通常付着する表面に対して非付着性にするのできる方法に関し、この方法は、所定量、一般的にはコーティングすべき表面1m<sup>2</sup> 当たり0.1~5gの量の本発明の組成物を塗布し、エネルギー（その少なくとも一部、好ましくは全部は紫外線照射によって提供される）を供給することによって組成物を架橋させることから成ることを特徴とする。用いられる紫外線は、200~400nmの範囲、好ましくは254~360nmの範囲の波長を有する。

【0020】照射期間は短くてもよく、一般的に1秒未満であり、非常に薄いコーティングについてはほぼ百分の数秒である。達成される架橋は加熱しない場合にさえ優れている。もちろん、25~100℃の範囲の加熱は本発明から除外されない。もちろん、用いる紫外線ランプの数、紫外線露光時間及び組成物と紫外線ランプとの距離によって硬化時間を特に調節することができる。

【0021】溶媒を用いない組成物、即ち未希釈組成物は、少量の液体を均一に塗布することができる装置によって塗布される。このためには、例えば特に2本の円筒体を重ねて成る「Helio glissant」と称される装置を用いることができる。これらの円筒体のうちの下側のものは組成物が入れたコーティング槽中に浸漬され、その役割は上側の円筒体に非常に薄い層で含浸させることであり、上側の円筒体の役割は所望量の組成物を紙に塗布して含浸させることである。互いに対して逆方向に回転する2本の円筒体のそれぞれの速度を調節することに

8

よってかかる均一供給が得られる。

【0022】支持体上に塗布する組成物の量は可変的であり、大抵の場合、処理される表面1m<sup>2</sup> 当たり0.1~5gの範囲である。この量は支持体の種類及び望まれる抗付着性に依存する。大抵の場合、その量は非孔質支持体1m<sup>2</sup> 当たり0.5~3gの範囲である。

【0023】本発明の他の主題は、固形材料（金属、ガラス、プラスチック、紙等）の少なくとも1つの表面が前記の組成物でコーティングされ、この組成物が光架橋され又は電子ビームによって架橋されて成る物品（例えばシート）にある。

【0024】

【実施例】以下の実施例は本発明を例示するためのものであり、本発明の範囲及び技術思想を何ら限定するものではない。

【0025】例1：テトラキス（ペンタフルオルフェニル）硫酸ジフェニルヨードニウム〔(Φ)<sub>4</sub>〕<sup>+</sup>〔B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>〕<sup>-</sup>

【0026】テトラキス（ペンタフルオルフェニル）硫酸リチウムの製造：機械式攪拌機、水冷式還流冷却管、温度計及び滴下漏斗を備えた4000ミリリットルの四つ口丸底フラスコを用いた。装置は前もってアルゴン雰囲気下で乾燥させた。無水ペンタン1600ミリリットル及びブロムペンタフルオルベンゼン126.8g（0.513モル）を装入した。この全体を攪拌し、次いで固形二酸化炭素／アセトン浴を用いて-75℃に冷却した。ヘキサン中1.6M濃度のn-ブチルリチウム溶液313ミリリットルを滴下漏斗に装入し、次いで50分かけて滴下した。次いでこの混合物を-78℃の温度において5時間攪拌した。ヘキサン中1M濃度の三塩化硼素溶液125ミリリットルを滴下漏斗に装入し、30分かけて混合物に添加した。冷却浴を取り除き、反応混合物を放置して室温に戻した。次いでこれを12時間攪拌した。水625ミリリットルをゆっくり添加することによって反応混合物を加水分解した。2相に分離し、有機相を125ミリリットルずつの水で2回洗浄した。水相を一緒にし、次いで125ミリリットルずつのエーテルで3回抽出した。エーテル相を一緒にし、硫酸マグネシウムによって乾燥させた。減圧下でエーテルを蒸発させて、テトラキス（ペンタフルオルフェニル）硫酸リチウム101gが回収された。収率99%。

【0027】テトラキス（ペンタフルオルフェニル）硫酸ジフェニルヨードニウムの製造：1000ミリリットルの三角フラスコ中で塩化ジフェニルヨードニウム7.17g（22.6ミリモル）を水300ミリリットル中に溶解させた。水250ミリリットル中にテトラキス（ペンタフルオルフェニル）硫酸リチウム15.52g（22.6ミリモル）を含有させた溶液を滴下した。この混合物を30分間攪拌し、次いでろ過した。ろ液を光を遮断して減圧（133Pa）下で一晩乾燥させた。テ

トラキス（ペンタフルオルフェニル）硼酸ジフェニルヨードニウム16.33gが回収された。収率75%。

【0028】例2：テトラキス（ペンタフルオルフェニル）硼酸（4-オクチルオキシフェニル）フェニルヨードニウム  $[(C_8H_{17})-O-\Phi-I-\Phi]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$

【0029】オクチルフェニルエーテルの製造：機械式攪拌機、温度計及び水冷式還流冷却管を備えた500ミリリットルの三つ口丸底フラスコに、フェノール44.8g（0.477モル）、n-ブロムオクタン38.6g（0.2モル）、臭化テトラブチルアンモニウム6g、水酸化カリウム26.8g、水100ミリリットル及びトルエン100ミリリットルを装入した。この全体を攪拌し、次いで20時間還流した。次いで反応混合物を室温まで冷却した。静置して、相を分離した。有機相を0.5N水酸化ナトリウム溶液100ミリリットルで洗浄し、次いで100ミリリットルずつの水で5回洗浄した。次いで硫酸マグネシウムによって乾燥させ、次いで溶媒を減圧下で85℃の温度において除去した。n-オクチルフェニルエーテル41.5g（収率95%）が回収され、これはさらに精製することなく続いて用いることができた。

【0030】ヒドロキシトリオキシヨードベンゼンの製造：機械式攪拌機、水冷式還流冷却管及び滴下漏斗を備えた1000ミリリットルの丸底フラスコに、ヨードベンゼンジアセテート80.53g（0.25モル）、水300ミリリットル及び酢酸100ミリリットルを装入した。この全体を攪拌し、40℃に加熱した。次いでp-トルエンスルホン酸一水和物47.55g（0.25モル）を滴下漏斗によって5分かけて添加した。反応混合物を40℃に2時間保ち、次いで25℃に冷却した。白色沈殿が形成した。これをろ過によって回収し、次いで減圧下で乾燥させた。所望の物質68.15gが得られた。収率70%。

【0031】（4-オクチルオキシフェニル）フェニルヨードニウムトシレート製造：電磁式攪拌機を備えた250ミリリットルの三角フラスコに、ヒドロキシトリオキシヨードベンゼン22.2g（0.057モル）、n-オクチルフェニルエーテル9g（0.04モル）、アセトニトリル5ミリリットル及び酢酸1.5ミリリットルを装入した。この混合物を攪拌し、40℃の温度に2時間30分間加熱した。次いで氷酢酸1.5ミリリットルを添加し、次いでこの混合物を40℃において5時間放置した。反応混合物を放置して冷却し、激しく攪拌しながら水150ミリリットルを添加した。次いでこの混合物を室温において12時間攪拌し、次いで相分離した。有機相を黄色の沈殿が形成するまで水で数回洗浄した。この固形分をろ過によって回収し、エーテル50ミリリットルで洗浄し、次いで真空下で45℃の温度において乾燥させた。（4-オクチルオキシフェニル）

ル）フェニルヨードニウムトシレート19.5gが回収された。収率76%。

【0032】テトラキス（ペンタフルオルフェニル）硼酸（4-オクチルオキシフェニル）フェニルヨードニウムの製造：電磁式攪拌機を備えた500ミリリットルの三角フラスコ中で（4-オクチルオキシフェニル）フェニルヨードニウムトシレート5g（0.0086モル）をアセトン350ミリリットル中に溶解させた。光を遮断しながら、アセトン50ミリリットル中にテトラキス（ペンタフルオルフェニル）硼酸リチウム3.4g（0.0103モル）を含有させた溶液を添加した。この混合物を48時間攪拌し、次いで生成したp-トルエンスルホン酸リチウムを除去するためにろ過した。減圧下でアセトンを蒸発させて、テトラキス（ペンタフルオルフェニル）硼酸（4-オクチルオキシフェニル）フェニルヨードニウム7.98gが回収された。収率92%。

【0033】例3：テトラキス（ペンタフルオルフェニル）硼酸ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウム  $[(C_{12}H_{25}-\Phi)_2I]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$

【0034】塩化ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムの製造：機械式攪拌機、水冷式還流冷却管及び滴下漏斗を備えた1000ミリリットルの丸底フラスコに、ドデシルベンゼン100g（0.405モル）、沃素酸カリウム43.5g（0.203モル）、酢酸199.6g及び無水酢酸59.5gを装入した。この混合物を攪拌し、次いで氷浴中で0℃に冷却した。硫酸59.8gと酢酸39.86gとの混合物を滴下漏斗に装入した。この混合物を25分かけて反応混合物に添加した。この反応混合物を室温において18時間攪拌した。次いで水750ミリリットルを添加し、次いで反応混合物を350ミリリットルずつのエーテルで3回抽出した。エーテル相と一緒にし、次いで減圧下で蒸発させた。濃縮物を飽和塩化ナトリウム溶液540ミリリットル中に取り出し、次いでこの混合物を氷浴中で2時間冷却した。生成物を第4番ガラス漏斗を用いたろ過によって回収した。次いで固形物をアセトンから2回再結晶した。ろ過によって、塩化ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウム69.18gが回収された。収率52%。

【0035】テトラキス（ペンタフルオルフェニル）硼酸ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムの製造1000ミリリットルの三角フラスコ中で塩化ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウム3.76gをアセトン500ミリリットル中に溶解させた。次いで、アセトン100ミリリットル中にテトラキス（ペンタフルオルフェニル）硼酸リチウム5gを含有させた溶液を滴下した。この混合物を光を遮断して2日間攪拌し、次いで生成した塩化リチウムをろ過によって除去した。アセトンを蒸発させた後に、テトラキス（ペンタフルオルフェニル）硼酸ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウム8gが回収

された。収率90%。

【0036】例4~10：次の一般的手順に従った。トリメチルシリル末端基及びエポキシ官能基を含有するオルガノポリシロキサンから成るポリマーA100重量部に、溶媒（メタノール又は2-エチルヘキサジオール）中の2重量%溶液としての光開始剤0.5重量部を添加した。手で30分間攪拌した後に、混合物を厚さ45 $\mu$ mのテレファン（Terephane）（登録商標名）6868フィルム（ローヌ・プーラン社より販売）に塗布した（ほぼ0.5~3g/m<sup>2</sup>）。

【0037】コーティングされたフィルムをフュージョン・システム（Fusion System）（登録商標名）F450タイプの紫外線ランプ（フュージョン（Fusion）社より販売）（波長360nm、電極不在、マイクロ波による励起、電力120W/cm照射を特徴とする）の下に通過させた。32m/分の速度でランプの下を1回通過させた場合の照射エネルギー（エイトーUSA（Eit-US A）社から入手したユヴィキュア（Uvicure）（登録商標名）セルを用いて測定）は、0.025J/cm<sup>2</sup>だった。シリコン層を硬化させるのに必要な走行速度（m/分）を記録した。

【0038】硬化後に得られたコーティングの品質を、シリコン層を

- ・FINAT第3番試験に従ってゴム系接着剤（Tesa 4154及びTesa 4651）と20℃において20時間接触させた後の抗付着性、及び
- ・FINAT第10番試験に従ってアクリル系接着剤（Tesa 4970）と70℃において20時間接触さ

せた後の抗付着性を測定することによって評価した。

【0039】他方、直後の付着性（SA）はシリコン層の重合の程度を表わす。FINAT第11番試験に従って測定を実施した。各例において次のものを用いて得られた結果を第I表に示す。

【0040】例4及び5（比較例）：

- ・100gあたりに104ミリ当量のエポキシド官能基を含有し且つ25℃において600mm<sup>2</sup>/sの粘度を有する式MD<sup>2</sup><sub>4</sub>D<sub>10</sub>M（ここで、Mは（CH<sub>3</sub>）<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>であり、D<sup>2</sup>は（4-シクロヘキセンオキシド）（CH<sub>2</sub>）<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>であり、Dは（CH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>である）のポリオルガノシロキサンA<sub>1</sub>及び
- ・2-エチルヘキサジオール中の溶液状のヘキサフルオロアンチモン酸ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムから成る光開始剤B<sub>1</sub>

【0041】例6~8：

- ・ポリオルガノシロキサンA<sub>1</sub>及び
- ・メタノール中の溶液状のテトラキス（ペンタフルオルフェニル）硫酸ジフェニルヨードニウムから成る光開始剤B<sub>2</sub>

【0042】例9及び10：

- ・100gあたりに128ミリ当量のエポキシド官能基を含有し且つ25℃において500mm<sup>2</sup>/sの粘度を有する式MD<sup>2</sup><sub>4</sub>D<sub>10</sub>M（ここで、M、D<sup>2</sup>及びDは上記の定義を有する）のポリオルガノシロキサンA<sub>2</sub>及び
- ・光開始剤B<sub>2</sub>

【0043】

【表1】

第I表

例	速度 (m/分)	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	抗付着性 (g/cm)			SA (%)
			Tesa 4154 20℃、20時間	Tesa 4651 20℃、20時間	Tesa 4970 70℃、20時間	
4	100	1.0	1.4	6.0	65	78
5	130	1.2	1.5	6.9	43	75
6	100	1.1	1.6	9.2	17	86
7	130	0.9	1.8	10	22	80
8	150	0.7	1.7	9.7	37	95
9	100	1.2	30	56	55	86
10	190	1.0	16	45	76	96